

Requested Patent: JP2000248240A

Title: HEAT-PEELABLE PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE SHEET ;

Abstracted Patent: EP1033393, A3 ;

Publication Date: 2000-09-06 ;

Inventor(s):

ARIMITSU YUKIO (JP); KIUCHI KAZUYUKI (JP); MURATA AKIHISA (JP);
OSHIMA TOSHIYUKI (JP) ;

Applicant(s): NITTO DENKO CORP (JP) ;

Application Number: EP20000104169 20000229 ;

Priority Number(s): JP19990052996 19990301 ;

IPC Classification: C09J7/02 ; C08J9/32 ;

Equivalents:

ABSTRACT:

A heat-peelable adhesive sheet which shows small increase in the degree of contamination caused by a heat treatment for lowering an adhesive force is disclosed. The heat-peelable pressure sensitive adhesive sheet comprises a heat-expandable layer containing heat-expandable microspheres and expanding upon heating, and a non-heat expandable pressure-sensitive adhesive layer formed on at least one side thereof. The heat-peelable pressure-sensitive adhesive sheet can achieve the desired adhesive properties such as an excellent adhesive force before heating and also show a quick lowering of the adhesive force upon heating. Further, it shows small increase in the degree of contamination due to the treatment for lowering the adhesive force. Due to those characteristics, the heat-peelable pressure-sensitive adhesive sheet is practically applicable to, for example, the production of electronic parts made of thinner semiconductor wafers.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-248240

(P2000-248240A)

(43)公開日 平成12年9月12日(2000.9.12)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テームト* (参考) |
|--------------------------|-------|--------------|-----------------|
| C 0 9 J 7/02 | | C 0 9 J 7/02 | Z 4 F 1 0 0 |
| B 3 2 B 7/02 | 1 0 5 | B 3 2 B 7/02 | 1 0 5 4 J 0 0 4 |
| | 7/06 | | 7/06 4 J 0 4 0 |
| | 7/10 | | 7/10 |
| C 0 9 J 5/06 | | C 0 9 J 5/06 | |

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-52996

(22)出願日 平成11年3月1日(1999.3.1)

(71)出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72)発明者 木内 一之

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号日東電
工株式会社内

(72)発明者 大島 俊幸

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号日東電
工株式会社内

(74)代理人 100088007

弁理士 藤本 勉

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 加熱剥離型粘着シート

(57)【要約】

【課題】 接着力を低減するための加熱処理による汚染度の増大が少ない加熱剥離型粘着シートを得て、半導体ウエハからなる電子部品の製造等にも実用できる加熱剥離後の被着体における汚染度が少ないものの開発。

【解決手段】 熱膨張性微小球を含有して加熱により膨張する熱膨張性層(2)の少なくとも片面に非熱膨張性の粘着層(3)を有する加熱剥離型粘着シート。

【効果】 加熱前での優れた接着力等の目的とする粘着特性を達成しつつ、加熱による優れた接着力低減を速やかに達成でき、かつその接着力低減処理による被着体における汚染度の増大が少なく、より薄い半導体ウエハからなる電子部品の製造等にも実用できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱膨張性微小球を含有して加熱により膨張する熱膨張性層の少なくとも片面に非熱膨張性の粘着層を有することを特徴とする加熱剥離型粘着シート。

【請求項2】 請求項1において、熱膨張性層が粘着性を示して基材により支持されてなり、粘着層が紫外線硬化型又は非紫外線硬化型の低汚染性のものである加熱剥離型粘着シート。

【請求項3】 請求項1又は2において、熱膨張性層がゴム状有機弾性層と重畳してなる加熱剥離型粘着シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、加熱処理にて接着力を低減できて被着体より非汚染性よく簡単に剥離でき、電子部品等への適用に好適な加熱剥離型粘着シートに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、基材上に発泡剤含有の粘着層を設けてなる加熱剥離型粘着シートが知られていた（特公昭50-13878号公報、同51-24534号公報、特開昭56-61468号公報、同56-61469号公報、同60-252681号公報等）。これは、粘着層の加熱による発泡ないし膨張処理でその接着力を低減できて被着体より簡単に剥離できるようにしたものであり、例えばセラミックコンデンサの製造工程における仮固定などに用いられている。

【0003】しかしながら、従来の加熱剥離型粘着シートを半導体ウエハのダイシングや裏面研磨などに用いた場合、加熱処理後にシートを剥離したウエハ上に肉眼にては視認できない程度の極微細な汚染が多数残存する汚染問題を誘発して、実用に適さない場合のある問題点があった。かかる汚染問題は、加熱前後の汚染状況の比較より加熱処理による汚染物の飛躍的増大による。ちなみにレーザー表面検査装置を介した4吋シリコンウエハ上でのパーティクル数測定において、加熱前のシートの剥離時では千個未満であったものが、加熱後には1万個を超える10倍以上に汚染度が増大することが通例である。

【0004】

【発明の技術的課題】本発明は、接着力を低減するための加熱処理による汚染度の増大が少ない加熱剥離型粘着シートを得て、半導体ウエハからなる電子部品の製造等にも実用できる加熱剥離後の被着体における汚染度が少ないものの開発を課題とする。

【0005】

【課題の解決手段】本発明は、熱膨張性微小球を含有して加熱により膨張する熱膨張性層の少なくとも片面に非熱膨張性の粘着層を有することを特徴とする加熱剥離型粘着シートを提供するものである。

【0006】

【発明の効果】本発明によれば、熱膨張性微小球を使用した熱膨張性層とその上に配置した粘着層により、加熱前での優れた接着力等の目的とする粘着特性を達成しつつ、加熱による優れた接着力低減を速やかに達成でき、かつその接着力低減処理による被着体における汚染度の増大が少ない加熱剥離型粘着シートを得ることができる。その汚染増大の防止効果は、熱膨張性層に対する粘着層のカバー作用によると考えられるが、接着力の低減も達成されていることを考慮すると、かかる効果の発現機能の詳細は不明である。

【0007】しかし前記の熱膨張性層上に粘着層を配置した構造による接着力低減と汚染増大防止との同時達成の実用的意義は大きい。ちなみにそれにより、粘着層として糊残り等の剥離後の汚染が少ない汚染防止型のものを用いて、加熱剥離後の被着体における汚染度が少なく、半導体ウエハからなる電子部品の製造等にも実用できる加熱剥離型シートを得ることができる。その結果、例えば紫外線硬化による汚染防止型の粘着層の如く残留接着力による剥離時の破損問題でこれまで制約されてきたウエハ厚を、かかるシートによるより小さい接着力の達成でさらに薄くすることも可能になる。

【0008】

【発明の実施形態】本発明による加熱剥離型粘着シートは、熱膨張性微小球を含有して加熱により膨張する熱膨張性層の少なくとも片面に非熱膨張性の粘着層を有するものからなる。その例を図1、図2に示した。2、21が熱膨張性層、3、31が粘着層である。なお1、4、5は、それぞれ必要に応じて設けられる基材、セパレータ及びゴム状有機弾性層である。

【0009】熱膨張性層は、熱膨張性微小球を含有して加熱により膨張し、その膨張による凹凸変形を介し表面の粘着層も凹凸変形させて被着体に対する接着力を低減させるものである。従って被着体に接着した加熱剥離型粘着シートを任意な時にその熱膨張性層を加熱処理して、被着体より簡単に剥離することを可能とするものである。

【0010】熱膨張性層は、例えば熱膨張性微小球と結合剤の混合層などとして形成することができる。その結合剤としては、熱膨張性微小球の加熱による発泡及び／又は膨張を許容するポリマー類やワックス類などの適宜なものを用いる。就中、熱膨張性微小球の発泡及び／又は膨張を可及的に拘束しないものが好ましい。前記熱膨張性微小球の加熱膨張性や被着体に対する粘着層を介した接着力等の粘着特性の制御性などの点より特に好ましく用いる結合剤は、粘着剤である。

【0011】前記の粘着剤としては、特に限定はなく、例えばゴム系やアクリル系、ビニルアルキルエーテル系やシリコン系、ポリエステル系やポリアミド系、ウレタン系やフッ素系、スチレン-ジエンブロック共重合体

系等のポリマーを用いたものや、融点が約200℃以下等の熱溶融性樹脂を配合してクリープ特性を改良したもの、紫外線硬化型のものやそれらに必要なに応じて例えば架橋剤や粘着付与剤、可塑剤や軟化剤、充填剤や顔料、着色剤や老化防止剤、界面活性剤等の各種の添加剤を配合したものなどの適宜なもの1種又は2種以上を用いることができる(特開昭56-61468号公報、同61-174857号公報、同63-17981号公報、同56-13040号公報等)。

【0012】粘着層を介した被着体に対する加熱前の適度な接着力の制御性と加熱による接着力の低減性とのバランスなどの点より好ましい粘着剤は、常温から150℃の温度域における動的弾性率が5万~1000万dyn/cm²のポリマーをベースポリマーとするものであるが、これに限定されない。

【0013】前記において一般に用いられる粘着剤は、例えば天然ゴムやポリイソプレンゴム、スチレン・ブタジエンゴムやスチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体ゴム、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体ゴムや再生ゴムやブチルゴム、ポリイソブチレンやNBRの如きゴム系ポリマーをベースポリマーに用いたゴム系粘着剤、アクリル酸ないしメタクリル酸のアルキルエステルを成分とするアクリル系重合体をベースポリマーに用いたアクリル系粘着剤などである。

【0014】なお前記のアクリル系重合体としては、例えばメチル基やエチル基、プロピル基やブチル基、アミル基やヘキシル基、ヘプチル基や2-エチルヘキシル基、イソオクチル基やイソノニル基、イソデシル基やドデシル基、ラウリル基やトリデシル基、テトラデシル基やペンタデシル基、ヘキサデシル基やヘプタデシル基、オクタデシル基やノナデシル基、エイコシル基の如き炭素数が1~20、就中4~18の直鎖又は分岐のアルキル基を有するアクリル酸やメタクリル酸のエステルの1種又は2種以上を用いたものがあげられる。

【0015】また用いるアクリル系重合体は、凝集力や耐熱性や架橋性等の改質などを目的に適宜なモノマーの1種又は2種以上を共重合したものであってもよい。その共重合モノマーについては特に限定はなく、前記アクリル酸系アルキルエステルと共重合しうるものであればよい。

【0016】ちなみに前記共重合モノマーの例としては、アクリル酸やメタクリル酸、カルボキシエチルアクリレートやカルボキシベンチルアクリレート、イタコン酸やマレイン酸、フマル酸やクロトン酸の如きカルボキシル基含有モノマー、無水マレイン酸や無水イタコン酸の如き酸無水物モノマー、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルや(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチルや(メタ)アクリル酸ヒドロキシヘキシル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシオクチルや(メタ)アクリル酸ヒドロキシデシル、

(メタ)アクリル酸ヒドロキシラウリルや(4-ヒドロキシメチルシクロヘキシル)-メチルメタクリレートの如きヒドロキシル基含有モノマーがあげられる。

【0017】またスチレンスルホン酸やアリルスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸や(メタ)アクリルアミドプロパンスルホン酸、スルホプロピル(メタ)アクリレートや(メタ)アクリロイルオキシナフタレンスルホン酸の如きスルホン酸基含有モノマー、2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェートの如き燐酸基含有モノマー、(メタ)アクリルアミドやN,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブチル(メタ)アクリルアミドやN-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メチロールプロパン(メタ)アクリルアミドの如き(N-置換)アミド系モノマー、(メタ)アクリル酸アミノエチルや(メタ)アクリル酸N,N-ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸n-ブチルアミノエチルの如き(メタ)アクリル酸アルキルアミノ系モノマー、(メタ)アクリル酸メトキシエチルや(メタ)アクリル酸エトキシエチルの如き(メタ)アクリル酸アルコキシアルキル系モノマー、N-シクロヘキシルマレイミドやN-イソプロピルマレイミド、N-ラウリルマレイミドやN-フェニルマレイミドの如きマレイミド系モノマー、N-メチルイタコンイミドやN-エチルイタコンイミド、N-ブチルイタコンイミドやN-オクチルイタコンイミド、N-2-エチルヘキシルイタコンイミドやN-シクロヘキシルイタコンイミド、N-ラウリルイタコンイミドの如きイタコンイミド系モノマー、N-(メタ)アクリロイルオキシメチレンスクシンイミドやN-(メタ)アクリロイル-6-オキシヘキサメチレンスクシンイミド、N-(メタ)アクリロイル-8-オキシオクタメチレンスクシンイミドの如きスクシンイミド系モノマーなども共重合モノマーの例としてあげられる。

【0018】さらに酢酸ビニルやプロピオン酸ビニル、N-ビニルピロリドンやメチルビニルピロリドン、ビニルピリジンやビニルピペリドン、ビニルピリミジンやビニルピペラジン、ビニルピラジンやビニルピロール、ビニルイミダゾールやビニルオキサゾール、ビニルモルホリンやN-ビニルカルボン酸アミド類、スチレンやα-メチルスチレン、N-ビニルカプロラクタムの如きビニル系モノマー、アクリロニトリルやメタクリロニトリルの如きシアノアクリレート系モノマー、(メタ)アクリル酸グリシジルの如きエポキシ基含有アクリル系モノマー、(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコールや(メタ)アクリル酸ポリプロピレングリコール、(メタ)アクリル酸メトキシエチレングリコールや(メタ)アクリル酸メトキシポリプロピレングリコールの如きグリコール系アクリルエステルモノマー、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリルやフッ素(メタ)アクリレート、シリコーン(メタ)アクリレートや2-メトキシエチル

アクリレートの如きアクリル酸エステル系モノマー、ヘキサジオールジ(メタ)アクリレートや(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレートやネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレートやトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートやジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、エポキシアクリレートやポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレートやジビニルベンゼン、ブチルジアクリレートやヘキシルジアクリレートの如き多官能モノマー、イソブレンやブタジエン、イソブチレンやビニルエーテルなども共重合モノマーの例としてあげられる。

【0019】一方、熱膨張性層に配合する熱膨張性微小球としては、例えばイソブタンやプロパン、ペンタンの如く容易にガス化して熱膨張性を示す適宜な物質をコアセルベーション法や界面重合法等の適宜な方式にて殻形成物質、例えば塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体やポリビニルアルコール、ポリビニルブチラールやポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリルやポリ塩化ビニリデン、ポリスルホンの如き熱溶解性物質や熱膨張で破壊する物質などからなる殻の内部に内包させたマイクロカプセルなどがあげられる。

【0020】熱膨張性微小球の使用により加熱による被着体の汚染度の増大を安定に抑制することができる。マイクロカプセル化していない発泡剤等では、表面を形成する粘着層を凝集破壊するため前記汚染度増大の抑制効果に乏しくなる。加熱による接着力低減の操作性、就中その接着力低減の安定した達成性などの点よりは、破裂するまでの体積膨張が5倍以上、就中7倍以上、特に10倍以上の熱膨張性微小球が好ましく用いられる。

【0021】用いる熱膨張性微小球の平均粒径は、適宜に決定でき、一般には100 μm 以下、就中80 μm 以下、特に1~50 μm のものであるが、これに限定されない。なお熱膨張性微小球には、マイクロスフェア(商品名、松本油脂製薬社製)などの市販物もある。

【0022】熱膨張性微小球の使用量は、熱膨張性層の膨張倍率や接着力の低減性などにより適宜に決定してよい。一般には、上記した結合剤、粘着剤の場合にはそのベースポリマー100重量部あたり、1~150重量部、就中10~130重量部、特に25~100重量部の熱膨張性微小球が用いられる。

【0023】熱膨張性層の形成は、例えば熱膨張性微小球と結合剤等の配合成分を必要に応じ溶媒を用いて混合し、その混合物を塗布方式等の適宜な方式で展開してシート状の層を形成する方式などにより行うことができる。その層厚は、接着力の低減性などにより適宜に決定しうる。

【0024】一般には、厚さの過小による熱膨張性微小

球に基づく表面の凹凸化でその上に設ける粘着層も凹凸化して十分な接着力が発現しないことの防止や加熱処理時にその上に設けた粘着層が凝集破壊して被着体の汚染度が増大することの防止や、厚さの過大による加熱変形不良に基づく接着力の低減不足の防止などの点より、300 μm 以下、就中2~200 μm 、特に5~150 μm の厚さとされる。

【0025】前記熱膨張性層の形成に際しては、図例の如く必要に応じ基材1にて熱膨張性層2を支持した形態とすることもできる。かかる支持形態は、熱膨張性層、ひいては粘着層が基材にて支持補強されて加熱剥離型粘着シートの取扱性が向上し、被着体への接着や加熱後の被着体からの剥離などを能率的に行える利点などを有している。

【0026】前記の基材としては、例えば紙や布、不織布やネットの如き多孔材、プラスチックフィルムやゴムシート、発泡シートや金属箔、それらのラミネート体等の、熱膨張性層等を支持しうる適宜な薄葉体などを用いうる。就中、熱膨張性層の加熱処理温度で溶融しない耐熱性に優れるものが加熱後の取扱性などの点より好ましい。

【0027】また基材は、延伸処理等により伸び率などの変形性を制御したものなどであってもよい。なお粘着層を紫外線等にて処理する場合には、その処理線を透過する基材が用いられる。基材の厚さは、強度や柔軟性、使用目的などに応じて適宜に決定でき、一般には500 μm 以下、就中3~300 μm 、特に5~250 μm とされるが、これに限定されない。

【0028】前記の基材支持形態のシートは、例えば上記した展開操作を基材上で行って基材上に熱膨張性層を直接付設する方式や、それに準じセパレータ上に熱膨張性層を設けてその熱膨張性層を基材に移着する方式などの適宜な方式で形成することができる。

【0029】前記のセパレータは、例えば上記基材をシリコン系や長鎖アルキル系、フッ素系や硫化モリブデン等の適宜な剥離剤で表面処理したもの、ポリテトラフルオロエチレンやポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニルやポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体やクロロトリフルオロエチレン・フッ化ビニリデン共重合体の如きフッ素系ポリマーからなる低接着性基材、ポリエチレンやポリプロピレンの如き無極性ポリマーからなる低接着性基材などとして得ることができる。なおセパレータも熱膨張性層を支持するための基材として用いうる。

【0030】前記において熱膨張性層は、図例の如く基材の片面又は両面に設けることができ、基材を熱膨張性層の内部に埋設した形態などとすることもできる。熱膨張性層との密着性に優れる基材は、例えばポリエステルの如き高極性のポリマーからなるフィルムを用いる方式、クロム酸処理やオゾン暴露、火炎暴露や高圧電撃暴

露、イオン化放射線処理等の化学的又は物理的な方式による表面酸化処理などの適宜な処理を基材に施す方式などにより得ることができる。

【0031】また基材と熱膨張性層との密着力の向上には、基材に下塗り層を設ける方式なども有効である。このように基材で熱膨張性層を支持した形態とする場合には、その基材と熱膨張性層の間に1層又は2層以上の中間層を設けることもできる。その中間層は、上記した剥離性の付与を目的とした剥離剤のコート層や、反対に密着力の向上を目的とした前記下塗り層の如く適宜な目的を有するものであってよい。

【0032】ちなみに前記した剥離コート層や下塗り層以外の中間層の例としては、良好な変形性の付与を目的とした層や被着体への接着面積の増大を目的とした層、接着力の向上を目的とした層や被着体の表面形状に良好に追従させることを目的とした層、加熱による接着力低減の処理性の向上を目的とした層や加熱後の被着体よりの剥離性の向上を目的とした層などがあげられる。

【0033】前記において変形性の付与や加熱後の剥離性の向上などの点よりは、図2に例示した如くゴム状有機弾性層5を中間層として設ける方式が有効である。かかるゴム状有機弾性層は、加熱剥離型粘着シートを被着体に接着する際に表面の粘着層が被着体の表面形状に良好に追従して大きい接着面積を提供する働き、加熱時における熱膨張性層の膨張の制御性を高める働き、加熱により熱膨張性層を面方向よりも厚さ方向に優位に膨張させ、厚さの均一性に優れた膨張層を形成する働きなどをするものである。

【0034】前記の働き性などの点より好ましいゴム状有機弾性層は、ASTM D-2240のD型ショアーによるD型硬度に基づいて50以下、就中45以下、特に40以下の天然ゴムや合成ゴム、又はゴム弾性を有する合成樹脂などにより形成したものである。厚さは通例、前記働きなどの点より500 μ m以下、就中3~300 μ m、特に5~150 μ mとされるが、これに限定されない。

【0035】前記の合成ゴム又は合成樹脂としては、例えばニトリル系やジエン系やアクリル系などの合成ゴム、ポリオレフィン系やポリエステル系の如き熱可塑性エラストマー、エチレン-酢酸ビニル共重合体やポリウレタン、ポリブタジエンや軟質ポリ塩化ビニルの如きゴム弾性を有する合成樹脂があげられる。ポリ塩化ビニルの如く本質的には硬質系のポリマーにても可塑剤や柔軟剤等の配合剤との組合せでゴム弾性をもたせたものも本発明においては用いうる。

【0036】ゴム状有機弾性層は、前記の形成材を主成分とする粘着性物質で形成されていてもよく、またかかる成分を主体とする発泡フィルム等で形成されていてもよい。ゴム状有機弾性層の形成は、例えば前記形成材の溶液を基材上に塗布する方式や、前記形成材からなるフ

ィルム等を基材と接着する方式などの適宜な方式にて行うことができ、ゴム状有機弾性層を熱膨張性層の粘着層を設ける側とは反対側に重畳させた形態とすることが上記した作用等の点より好ましい。なお粘着層を紫外線等にて処理する場合には、その処理線を透過しうる中間層とされる。

【0037】本発明において熱膨張性層の上に設ける粘着層は、被着体への接着と加熱による接着力の低減処理時に被着体に対する汚染物、特にミクロな汚染物が増大することの防止などを目的とする。粘着層は、被着体に対する接着力等の目的とする粘着特性などに応じて適宜な粘着剤を用いて形成でき、その種類について特に限定はない。従って上記の熱膨張性層で例示した粘着剤や公知物等のいずれも用いることができ、熱膨張性層の加熱による変形を可及的に拘束しないものが好ましい。

【0038】就中、例えばトリレンジイソシアネートやトリメチロールプロパントリレンジイソシアネート、ジフェニルメタントリイソシアネートの如き多官能イソシアネート系架橋剤、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテルやジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルの如きエポキシ系架橋剤、アルキルエーテル化メラミン化合物の如きメラミン系架橋剤や金属塩系架橋剤、金属キレート系架橋剤やアミノ系架橋剤、過酸化水素系架橋剤やシラン系カップリング剤の如きカップリング剤系架橋剤などからなる適宜な架橋剤を配合した粘着剤が好ましく用いられる。

【0039】また半導体ウエハからなる電子部品を得るとき、例えば回路パターンを形成した半導体ウエハを裏面研磨しそれをダイシング処理して半導体チップを得るときなどの如く、被着体の汚染防止が特に望まれる場合には紫外線硬化型、あるいはアクリル系や電子線の如き放射線による硬化型等の非紫外線硬化型の粘着剤などで代表される適宜な汚染防止型の粘着剤が好ましく用いられる。

【0040】ちなみに前記した紫外線硬化型粘着剤は、例えば多官能モノマー等の架橋性官能基を有するモノマーを共重合したポリマーを成分とする粘着剤、又は多官能モノマー等の架橋性低分子量化合物を配合した粘着剤等に、光重合開始剤を配合するなどして紫外線照射により架橋硬化できるようにしたものであり、その架橋硬化にて被着体に対する汚染物質の低減をはかると共に、必要に応じ接着力の低下もはかりうるようにしたものである。

【0041】用いる紫外線硬化型粘着剤は、その光重合開始剤としては、例えば4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトンや α -ヒドロキシ- α , α' -ジメチルアセトフェノン、メトキシアセトフェノンや2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノンや1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケト

ン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)-フェニル]-2-モルホリノプロパン-1の如きアセトフェノン系開始剤、ベンゾインエチルエーテルやベンゾインイソプロピルエーテル、アニソインメチルエーテルの如きベンゾインエーテル系開始剤、2-メチル-2-ヒドロキシプロピオフェノンの如き α -ケトール系化合物、ベンジルジメチルケタールの如きケタール系化合物、2-ナフタレンスルホニルクロリドの如き芳香族スルホニルクロリド系化合物、1-フェノン-1, 1-プロパンジオン-2-(α -エトキシカルボニル)オキシムの如き光活性オキシム系化合物、ベンゾフェノンやベンゾイル安息香酸、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノンの如きベンゾフェノン系化合物、チオキサソソンや2-クロロチオキサソソ、2-メチルチオキサソソ、4-ジメチルチオキサソソ、イソプロピルチオキサソソ、4-ジクロロチオキサソソ、2,4-ジエチルチオキサソソ、4-ジイソプロピルチオキサソソの如きチオキサソソ系化合物、その他、カンファーキノンやハロゲン化ケトン、アシルホスフィノキシドやアシルホスフォナートなどを用いた適宜な紫外線硬化タイプのものであってよい。

【0042】なお粘着層の形成に用いる粘着剤は、上記したように例えば可塑剤や充填剤、界面活性剤や老化防止剤、粘着性付与剤などの適宜な添加剤を配合したものであってもよいが、前記の低汚染性が望まれる場合には、かかる添加剤の被着体への転写が問題となる用途には、添加剤を配合しない組成の粘着剤とすることもできる。

【0043】粘着層の形成は、例えば液状の粘着剤を熱膨張性層の上に塗布する方式や、それに準じセパレータ上に形成した粘着層を熱膨張性層の上に移着する方式などの適宜な方式にて行うことができる。粘着層の厚さは、粘着シートの使用目的や加熱による接着力の低減性などに応じて適宜に決定しうる。

【0044】一般には、粘着層の厚さが薄すぎると接着力不足や加熱による熱膨張性層の凹凸変形時に凝集破壊が生じやすくなり、厚すぎると加熱による熱膨張性層の凹凸変形に追従変形しにくくなるため、その加熱変形時の凝集破壊の防止性、ひいては被着体汚染物の増大の防止性や熱膨張性層の凹凸変形への追従性、ひいては被着体に対する接着力の低下ないし喪失性などの点より、20 μ m以下、就中0.1~10 μ m、特に1~5 μ mの粘着層厚とされる。

【0045】上記のように本発明による加熱剥離型粘着シートは、適宜な形態に形成することができる。その場合、例えば熱膨張性層の片面又は両面に粘着層を有する形態とすることもできるし、基材の片面に熱膨張性層と粘着層等を有し、他面に普通の粘着層を有する形態などとすることもできる。また基材にて支持した形態においても、基材をゴム状有機弾性層又は熱膨張性層より容易

に剥離できる分離タイプのものとすることもできるし、基材とゴム状有機弾性層又は熱膨張性層とが強接着した固着タイプのものとすることもできる。

【0046】前記した分離タイプの加熱剥離型粘着シートは、例えば上記したセパレータや低接着性基材などを用いて形成でき、また固着タイプの加熱剥離型粘着シートは、例えば上記した強接着性基材や表面酸化処理等の基材などを用いて形成することができる。なお粘着層に対しては、図1に例示の如くセパレータ4等を仮着して実用に供するまでの間、汚染による接着力の低下などを防止することが好ましい。

【0047】本発明による加熱剥離型粘着シートは、シート状やテープ状やラベル状等の適宜な形態に成形して被着体の接着などの従来の粘着シートに準じた各種の用途に用いるが、任意なときの加熱処理で接着力を低減して被着体より容易に分離できるものであることより、その特長を活かして被着体に所定期間接着した後、その接着状態を解くことが要求される、あるいは望まれる用途に好ましく用いることができる。被着体については、特に限定はなく、例えば金属やセラミック、プラスチックや木材、紙などの任意な素材からなるものであってよく、接着面も板状や曲面状や繊維状などの任意な形状を有してよい。

【0048】ちなみに前記用途の例としては、2体以上の物品、例えばポリマーからなる物品と金属、繊維又は紙等からなる物品とのリサイクルを目的とした接着複合物の形成、各種の電気装置又は電子装置やディスプレイ装置等の組立工程における部品の搬送用や仮止め用等のキャリアやテープや仮止め材又は固定材、金属板やプラスチック板、ガラス板等の汚染損傷防止を目的とした表面保護材やマスキング材などがあげられる。

【0049】特に、本発明にては粘着層を介し接着力等の粘着特性を使用目的に応じて適宜に設定でき、かつ加熱による接着力の低減処理に伴う汚染物質、特にミクロな汚染物質の増大が少ないことより、半導体ウエハの裏面研磨処理やダイシング処理の如く、加工時等には強い接着力で被着体に接着でき、その接着状態を解いた場合に被着体における汚染の少ないことが望まれる用途に好ましく用いることができる。

【0050】前記において加熱剥離型粘着シートの接着力を低減するための加熱処理は、例えばホットプレートや熱風乾燥機、近赤外線ランプなどの適宜な加熱手段を介して行うことができる。加熱処理の条件は、被着体の表面状態や熱膨張性微粒子の種類等による接着面積の減少性、基材や被着体の耐熱性、熱容量や加熱手段などの条件により適宜に決定することができる。

【0051】一般には100~250℃の温度による、5~90秒間(ホットプレート等)又は1~15分間(熱風乾燥機等)の加熱処理などであるが、これに限定されない。前記条件による加熱処理にて通例、熱膨張性

微粒子が膨張又は／及び発泡して熱膨張性層が凹凸変形し、それに追従して粘着層も凹凸変形して接着力が低下ないし喪失する。

【0052】

【実施例】実施例1

アクリル酸ブチル100部（重量部、以下同じ）、アクリロニトリル5部及びアクリル酸ヒドロキシエチル3部からなるアクリル系共重合体100部を含むトルエン溶液にイソシアネート系架橋剤2部を配合したアクリル系粘着剤Aに、熱膨張性微小球（マイクロスフェアF-50D）35部を配合し、それを厚さ50 μ mのPETフィルムの片面に塗布し乾燥させて厚さ40 μ mの熱膨張性層を形成し、その上に厚さ3 μ mの汚染防止型粘着層を設けて、加熱剥離型粘着シートを得た。

【0053】なお前記の汚染防止型粘着層は、アクリル酸ブチル50部、アクリル酸エチル50部、アクリロニトリル10部及びアクリル酸5部からなるアクリル系共重合体100部を含むトルエン溶液にエポキシ系架橋剤3部を配合したアクリル系粘着剤をセパレータ上に塗布乾燥して形成し、それを移着することにより設けた。

【0054】実施例2

アクリル酸エチル70部、アクリル酸ブチル30部及びアクリル酸ヒドロキシエチル5部からなるアクリル系共重合体B100部を含むトルエン溶液にイソシアネート系架橋剤3部を配合したアクリル系粘着剤に、熱膨張性微小球（マイクロスフェアF-30）30部を配合し、それを厚さ25 μ mの透明PETフィルムの片面に塗布し乾燥させて厚さ30 μ mの熱膨張性層を形成し、その上に厚さ2 μ mの汚染防止型で紫外線硬化型の粘着層を設けて、加熱剥離型粘着シートを得た。

【0055】なお、前記の汚染防止型で紫外線硬化型の粘着層は、アクリル系共重合体B100部にウレタンアクリレート100部と光重合開始剤3部を配合したアクリル系粘着剤をセパレータ上に塗布乾燥して形成し、そ

表1

| | 接着力 (gf/20mm) | | パーティクル数 | |
|------|---------------|-----|---------|---------|
| | 加熱前 | 加熱後 | 加熱前 | 加熱後 |
| 実施例1 | 300 | 2 | 650 | 760 |
| 比較例1 | 350 | 0 | 800 | 10000以上 |
| 比較例2 | 280 | 0 | 720 | 10000以上 |
| 比較例3 | 310 | 420 | 800 | 830 |

【0062】

表2

| | 実施例2 | | | |
|---------------|------|-----|------|-----|
| | 照射前 | 照射後 | 照射前 | 照射後 |
| | 加熱前 | 加熱前 | 加熱後 | 加熱後 |
| 接着力 (gf/20mm) | 150 | 30 | 90 | 0 |
| パーティクル数 | 300 | 20 | 4700 | 47 |

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例の断面図

れを移着することにより設けた。

【0056】比較例1

熱膨張性層の上に粘着層を設けないほかは実施例1に準じて加熱剥離型粘着シートを得た。

【0057】比較例2

熱膨張性層の上に粘着層を設けないほかは実施例2に準じて加熱剥離型粘着シートを得た。

【0058】比較例3

アクリル系粘着剤Aを用い、それに熱膨張性微粒子を配合せずに単なる粘着層を形成し、かつその上に粘着層を設けないほかは実施例1に準じて粘着シートを得た。

【0059】評価試験

接着力

実施例、比較例で得た幅20mmの（加熱剥離型）粘着シートを、厚さ25 μ mのポリエステルフィルム（東レ社製、ルミラーS-10）に接着し、その180度ピール接着力（剥離速度300mm/分、23℃）を調べた。なお測定は、実施例1及び比較例1, 2, 3については、加熱前及び130℃の熱風乾燥器中で3分間加熱処理した場合、実施例2については、紫外線の照射前かつ加熱前、空冷式高圧水銀灯（46mJ/分）による紫外線10秒間の照射後（以下同じ）かつ加熱前、紫外線の照射前かつ100℃の熱風乾燥器中で3分間の加熱後（以下同じ）、及び紫外線の照射後かつ加熱後について行った。

【0060】パーティクル数

実施例、比較例で得た（加熱剥離型）粘着シートを、鏡面処理した4吋シリコンウエハに接着して1時間放置後、前記の接着力測定試験に準じ剥離した場合におけるウエハ上のパーティクル数をレーザー表面検査装置にて調べた。

【0061】前記の結果を実施例1及び比較例1, 2, 3については表1に、実施例2については表2に示した。

【図2】他の実施例の断面図

【符号説明】

1: 基材
2, 21: 熱膨張性層
3, 31: 粘着層

4: セパレータ
5: ゴム状有機弾性層

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
C 0 9 J 11/08

識別記号

F I
C 0 9 J 11/08

サーチワード (参考)

(72)発明者 村田 秋桐
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号日東電
工株式会社内
(72)発明者 有満 幸生
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号日東電
工株式会社内

Fターム(参考) 4F100 AH00D AK25 AK27 AK42
AR00A AR00B AR00C BA03
BA04 BA06 BA07 BA10B
BA10C BA13 DE01A EH46
GB41 GB90 JA02A JA02D
JB14A JK07D JL06 JL13B
JL13C JL14
4J004 AA04 AA05 AA06 AA07 AA08
AA10 AA11 AA17 AB01 CA01
CA08 CB01 CB02 CB04 CC02
CC03 DA02 DA04 DA05 DB02
FA05
4J040 CA011 CA071 CA081 CA101
DA141 DC072 DD022 DD072
DF041 DF051 DF052 DF082
DM011 EJ032 HB02 KA03
KA26 LA06 LA08 LA11 MA04
NA20 PA23